PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-012787

(43)Date of publication of application: 16.01.1996

(51)Int.CI.

C08J 7/04 B41M 5/40 C09D133/04 G02B 1/10 G03C 1/76

(21)Application number: 06-167362

(71)Applicant: MITSUBISHI RAYON CO LTD

NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing:

27.06.1994

(72)Inventor: KAWAGUCHI TAKASHI

YAGI MASATOSHI KARASAWA MAKIO HOSAKA SUSUMU KONISHI YUICHIRO

OBARA TEIJI

(54) THERMOPLASTIC NORBORNENE RESIN MOLDING WITH HARD COAT LAYER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic norbornene resin molding having a hard coat layer excellent in tight adhesion, abrasion resistance, chemical resistance, heat resistance, appearance, etc.

CONSTITUTION: The molding has a hard coat layer formed by curing an ultraviolet-curable composition comprising 10-90 pts.wt. monomer mixture consisting of 20-100wt.% monomer having three or more (meth)acryloyloxy groups per molecule and 80-0wt.% monomer having one or two (meth) acryloyloxy groups per molecule, 5-80 pts.wt. coating resin which is a homo-or copolymer of a vinyl monomer comprising at least 10wt.% at least one (meth) acrylic ester, and 0.1-15 pts.wt. photopolymerization initiator.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-12787

(43)公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FΙ				技術表示箇所
C08J 7/04	CER L						
B41M 5/40							
C 0 9 D 133/04	PFY						
		7267-2H	B 4 1 M	5/ 26		G	
			G02B	1/ 10			
		来讀查審	未請求 請求項	頁の数 2	FD	(全 14 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特顯平6-167362		(71)出願人	0000060)35		
				三菱レー	イヨン	株式会社	
(22)出顧日	平成6年(1994)6月	月27日	Q	東京都中	中央区	京橋2丁目3	番19号
			(71)出顧人	0002291	117		
				日本ゼス	オン株	式会社	
				東京都	千代田	区丸の内2丁	目6番1号
			(72)発明者	河口	費司		
							四丁目1番60号 品開発研究所内
			(72)発明者	八木『	政敏		
				愛知県	名古屋	市東区砂田橋	四丁目1番60号
				三菱	レイヨ	ン株式会社商	品開発研究所内
			(74)代理人	弁理士	西川	繁明	
							最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハードコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなる成形品の 表面に、密着性、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性、外観等 に優れたハードコート層を設ける。

【構成】 (A) 1分子中に3個以上の(メタ) アクリロイルオキシ基を有する多官能性単量体(a-1)20~100重量%と、1分子中に1~2個の(メタ) アクリロイルオキシ基を有する1~2官能性単量体(a-2)80~0重量%とからなる単量体混合物10~90重量部、(B)(メタ)アクリル酸エステル類より選ばれた少なくとも1種の単量体を10重量%以上含有するビニル系単量体の単独重合体または共重合体からなる塗料用樹脂5~80重量部、及び(C)光重合開始剤0.1~15重量部からなる紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性単量体(a-1)20~100重量%と、1分子中に1~2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する1~2官能性単量体(a-2)80~0重量%とからなる単量体混合物10~90重量部、

(B) (メタ) アクリル酸エステル類より選ばれた少なくとも1種の単量体を10重量%以上含有するビニル系単量体の単独重合体または共重合体からなる資料用樹脂5~80重量部、及び

(C) 光重合開始剤0.1~15重量部 からなる紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート 層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品。

【請求項2】 少なくとも熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の表面に請求項1記載の紫外線硬化性組成物を塗布し、紫外線照射してハードコート層を形成することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、特定の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品に関し、さらに詳しくは、該成形品との密着性に優れ、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性、表面外観に優れたハードコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品、及びその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、透明性、耐熱性、耐薬品性などに優れた性質を有しており、光学材料をはじめ、様々な分野で利用されている。しかし、熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなる成形品は、用途によっては、表面に傷がつく場合があり、耐摩耗性の改善が求められていた。一般に、合成樹脂成形品の傷を診ける方法として、成形品表面にハードコート層を設ける方法がある。このようなハードコート層を設ける方法がある。このようなハードコート層を設ける方法がある。このようなハードコート層を設ける方法がある。このようなハードコート層を設ける方法がある。ところが、シリコーン系コート剤が一般的である。ところが、シリコーン系コート剤を用いると、表面硬度に優れたハードコート層を形成することができるものの、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の表面に対する密着性が悪いため、容易に剥離するという問題があった。

【0003】有機系コート剤には、メラミン系、アルキッド系、ウレタン系、及びアクリル系の加熱硬化型塗料と、多官能アクリル系の紫外線硬化型塗料が知られている。前者の加熱硬化型強料は、取り扱いが容易であるが、ハードコート層の硬さや耐候性に劣り、しかも加熱硬化時に該樹脂成形品の変形や樹脂の劣化を引き起こす場合がある。後者の紫外線硬化型強料は、硬さや生産性に優れ、しかも紫外線硬化のため加熱による該樹脂成形

品の悪影響の問題はない。したがって、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品に用いるコート剤としては、熱硬化型塗料よりも、紫外線硬化型の多官能アクリル系コート剤が適しているといえる。紫外線硬化型の多官能アクルリ系コート剤は、多官能アクリレートモノマー及び/またはオリゴマーと、光重合開始剤、その他の添加剤を含み、無溶剤あるいは溶剤で希釈したものである。

【0004】しかしながら、熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなる成形品に、汎用の紫外線硬化型多官能アクリル系コート剤を適用してハードコート層を形成すると、このハードコート層と成形品表面との密着性が不十分であり、硬化後のハードコート層が成形品から容易に剥がれてしまうという問題があった。ハードコート層との密着性を改善するために、成形品の表面処理を行う方法があるが、熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、耐薬品性に優れているため作業性のよい表面処理を行うことが困難であった。

【0005】最近、単官能アクリレートモノマー、2または3官能アクリレートモノマー、4官能以上のアクリレートモノマー、及び光重合開始剤からなる紫外線硬化型ハードコート剤を熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品表面上に、塗装硬化することにより、硬度と密着性に優れたハードコート層を形成する方法が提案されている

(特開平5-306378号公報)。しかし、この方法により形成したハードコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品は、用途によっては耐摩耗性及び密着性が不足する場合があり、より耐摩耗性と密着性に優れたハードコート層を備えた熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の開発が求められていた。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱可 塑性ノルボルネン系樹脂からなる成形品の表面に、密着 性、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性、外観等に優れたハー ドコート層を設けた成形品、及びその製造方法を提供す ることにある。本発明者らは、熱可塑性ノルボルネン系 樹脂成形品に対するハードコート層の強固な接着性と表 面硬度の問題を鋭意研究の結果、特定組成の紫外線硬化 性組成物を用いることにより、熱可塑性ノルボルネン系 樹脂成形品とハードコート層とが強固に密着し、表面硬 度、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性、表面外観に優れた樹 脂成形品が得られることを見い出し、本発明を完成する に至った。

[0007]

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、(A) 1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性単量体(a-1)20~100重量%と、1分子中に1~2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する1~2官能性単量体(a-2)80~0重量%とからなる単量体混合物10~90重量部、(B)(メタ)アクリル酸エステル類より選ばれた少な

くとも1種の単量体を10重量%以上含有するビニル系 単量体の単独重合体または共重合体からなる 途料用樹脂 5~80重量部、及び(C)光重合開始剤0.1~15 重量部からなる紫外線硬化性組成物を硬化させたハード コート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品が 提供される。また、本発明によれば、少なくともノルボ ルネン系樹脂で形成された成形品の表面に、前記の紫外 線硬化性組成物を塗布し、紫外線照射して硬化させハー ドコート層を形成することを特徴とする熱可塑性ノルボ ルネン系樹脂成形品の製造方法が提供される。

【0008】本発明の好ましい実施態様として、以下の 紫外線硬化性組成物を硬化してなるハードコート層を有 する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品、及び該成形品 の製造方法が提供される。

- (1) 前記 (A) 成分において、(a-1) / (a-2) が $30 \sim 100$ / $70 \sim 0$ (重量%) である前記の 紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。
- (2) 前記 (A) 成分において、(a-1) / (a-2) が $50 \sim 100 / 50 \sim 0$ (重量%) である前記の 紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。
- (3) 前記(A) 成分において、(a-1) / (a-2) が $30 \sim 75 / 70 \sim 25$ (重量%) である前記の 紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。
- (4) 前記(B) 成分が、(メタ) アクリル酸エステル類を20~100重量%の割合で含有するビニル系単量体の単独重合体または共重合体からなる途料用樹脂である前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。

【0009】(5)前記(B)成分が、(メタ)アクリル酸エステル類20~100重量%とスチレン誘導体0~80重量%とを含有するビニル系単量体の単独重合体または共重合体からなる塗料用樹脂である前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。

- (6) 前記(B) 成分が、(メタ) アクリル酸エステル類を10重量%以上含有するビニル系単量体の単独重合体または共東合体からなる塗料用樹脂である前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。
- (7) 前記各成分の割合(A)/(B)/(C)が、40~85/8~60/1~13(重量比)である前記の 紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有す る成形品、及び該成形品の製造方法。
- (8) 前記(A)、(B)、及び(C)成分が、有機溶剤中に20重量%以上の濃度で均一に溶解されている前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。

(9) ハロゲン化炭化水素重合体のプライマー層が設けられている前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。 【0010】以下、本発明について詳述する。

熱可塑性ノルボルネン系樹脂

本発明で使用する熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、例えば、特開平1-168725号公報、特開平1-190726号公報、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報、特開平4-63807号公報などに開示されている公知の樹脂である。熱可塑性ノルボルネン系樹脂の代表的なものとしては、ノルボルネン系単量体の開環重合体、その水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加型重合体、及びノルボルネン系単量体とオレフィンとの付加型共重合体などが挙げられる。ノルボルネン系単量体は、上記各公報や特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報などに開示されている公知の単量体である。

【0011】ノルボルネン系単量体としては、例えば、 ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置 換誘導体、及びこれら置換または非置換のノルボルネン のハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シア ノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換体 などがある。これらの具体例としては、例えば、2-/ ルボルネン、5ーメチルー2ーノルボルネン、5、5ー ジメチルー2ーノルボルネン、5ーエチルー2ーノルボ ルネン、5ーブチルー2ーノルボルネン、5ーエチリデ ン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノー2-ノルボルネン、5-メ チルー5-メトキシカルボニルー2-ノルボルネン、5 ーフェニルー2ーノルボルネン、5ーフェニルー5ーメ チルー2ーノルボルネン、5ーヘキシルー2ーノルボル ネン、5-オクチル-2-ノルボルネン、5-オクタデ シルー2ーノルボルネン等を挙げることができる。

【0012】また、ノルボルネン系単量体としては、

(1) ノルボルネンに一つ以上のシクロペンタジエンが 付加した単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例 えば、1, 4:5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8a-2, 3-2000ヒドロナフタレン、6-メチル-1, 4:5, 8-ジメ タノー1, 4, 4 a, 5, 6, 7, 8, 8 a - オクタヒ ドロナフタレン、1,4:5,10:6,9ートリメタ $\mathcal{I}-1$, 2, 3, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10,10aードデカヒドロー2,3ーシクロペンタジ エノアントラセン等、(2)シクロペンタジエンの多量 体である多環構造の単量体、その上記と同様の誘導体や 置換体、例えば、ジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒ ドロジシクロペンタジエン等、(3)シクロペンタジエ ンとテトラヒドロインデン等との付加物、その上記と同 様の誘導体や置換体、例えば、1,4-メタノー1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフ

ルオレン、5,8ーメタノー1,2,3,4,4 a,5,8,8 a - オクタヒドロー2,3 - シクロペンタジエノナフタレン等、などが挙げられる。

【0013】本発明で使用する熱可塑性ノルボルネン系 樹脂の数平均分子量は、トルエン溶媒を用いたGPC (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ) 法によ り測定したポリスチレン換算値で、通常、10,000 ~ 200 , 000、好ましくは15, $000\sim 100$, 000、より好ましくは20,000~50,000で ある。熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ノルボルネン系 単量体の開環重合体のように主鎖構造に不飽和結合を有 する場合は、水素添加することにより、飽和型の熱可塑 性ノルボルネン系樹脂とすることができる。この場合、 水素添加率は、通常、90%以上、好ましくは95%以 上、より好ましくは99%以上にする。水素添加率が低 く、主鎖構造中の不飽和結合の割合が大きいと、熱可塑 性ノルボルネン系樹脂は、耐光劣化性等に劣り、特に、 直接風雨にさらされる用途に用いた場合に、透明性や強 度が失われるなどの問題を生じ易い。

【0014】熱可塑性ノルボルネン系樹脂のガラス転移温度(Tg)は、好ましくは110℃以上、より好ましくは120℃以上、特に好ましくは130℃以上である。該樹脂のTgが低すぎると、成形品の耐熱性が低下する。熱可塑性ノルボルネン系樹脂には、本発明の目的を損なわない範囲で、各種添加剤を添加してもよい。添加剤としては、例えば、フェノール系やリン系等の老化防止剤;フェノール系等の熱劣化防止剤;ベンゾフェノン系等の紫外線安定剤;アミン系等の帯電防止剤;脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールの部分エステル及び部分エーテル等の滑剤;等を挙げることができる。

【0015】熱可塑性ノルボルネン系樹脂の成形方法 熱可塑性ノルボルネン系樹脂の成形方法は、特に限定されず、一般の熱可塑性樹脂の成形方法を採用することが できる。例えば、射出、溶融押出、熱プレス、溶剤キャ スト、延伸などの各種成形法を利用することができる。 【0016】紫外線硬化性組成物

本発明で用いる紫外線硬化性組成物は、(A)1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキン基を有する多官能性単量体(a-1)20~100電量%と、1分子中に1~2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する1~2官能性単量体(a-2)80~0電量%とからなる単量体混合物10~90重量部、(B)(メタ)アクリル酸エステル類より選ばれた単量体を10重量%以上含有するビニル系単量体単体の単独重合体または共重合体からなる強料用樹脂5~80電量部、及び(C)光電合開始剤0.1~15重量部を含有するものである。

【0017】(A)成分

本発明で用いる紫外線硬化性組成物の(A)成分の1分 子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有す る多官能性単量体(a-1)と、1分子中に1~2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する1~2官能性単量体(a-2)とからなる単量体混合物は、活性エネルギー線の照射により高い重合活性を示し、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品に、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性、表面外観に優れたハードコート層を形成させる成分である。

【0018】(A)成分のうち、1分子中に3個以上の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する多官能性単量体 (a-1) の例としては、例えば、トリメチロールプロ パントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール トリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテト ラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールテト ラ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールペ ンタ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトール ヘキサ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトー ルヘプタ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリト ールオクタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これ らの中でも、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性の点で、トリ メチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリ トールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールへ キサアクリレートが特に好ましい。これらの多官能性単 量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わ せて使用することができる。

【0019】(A)成分のうち、1分子中に1~2個の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する1~2官能性単 量体(a − 1)の例としては、例えば、メチル(メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、n ーブチル (メタ) アクリレー ト、tープチル(メタ)アクリレート、イソプチル(メ タ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリ レート、イソアミルアクリレート、イソオクチル(メ タ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソ デシル (メタ) アクリレート、n-ノニル (メタ) アク リレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ラウ リル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリ レート、ベンジル (メタ) アクリレート、ジシクロペン タニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メ タ) アクリレート、2-ジシクロペンテノキシエチル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) ア クリレート、その水素添加物、イソボニル(メタ)アク リレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、エト キシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メ タ) アクリレート、メトキシエトキシエチル (メタ) ア クリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、フ ェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシプロ

ピル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリ レート、4-ヒドロキシプチル (メタ) アクリレート、 (メタ) アクリル酸、 (メタ) アクリロイルモルホリン 等の1官能性(メタ)アクリレートモノマー;エチレン グリコールジ (メタ) アクリレート、1,3ープロピレ ングリコールジ (メタ) アクリレート、1、4-ヘプタ ンジオールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサン ジオールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコー ルジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、2ープチン-1, 4ージ(メ タ) アクリレート、シクロヘキサンー1, 4ージメタノ ールジ (メタ) アクリレート、水素化ビスフェノールA ジ (メタ) アクリレート、1,5-ペンタンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタンジ (メタ) アクリ レート、トリシクロデカニルジ (メタ) アクリレート、 その水素添加物、トリメチロールプロパンジ(メタ)ア クリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリ レート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリ レート、2, 2-ビスー(4-(メタ)アクリロキシプ ロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビスー(4-(メタ) アクリロキシ(2-ヒドロキシプロポキシ)フ ェニル)プロパン、ビスー(2-メタアクリロイルオキ シエチル) フタレート等の2官能性(メタ) アクリレー トモノマーが挙げられる。

【0020】上記した中でも、長鎖脂肪族官能モノマ ー、脂環式1~2官能モノマーが、熱可塑性ノルボルネ ン系樹脂との密着性の点で好ましい。具体的には、ラウ リルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソオク チルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルア クリレート、トリシクロデカニルアクリレート、その水 素添加物、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘ キシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、トリ シクロデカニルジアクリレート、その水素添加物、ジシ クロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアク リレート、2-ジシクロペンテノキシエチルアクリレー ト、イソボルニルジアクリレート、水素化ビスフェノー ルAジアクリレート、シクロヘキサン-1, 4-ジメタ ノールジアクリレートが (A) 成分として特に好まし い。これらの1~2官能性単量体は、それぞれ単独で、 あるいは2種以上を組み合わせて使用することができ

【0021】(A)成分のうち、1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性単量体(a-1)と1分子中に1~2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する1~2官能性単量体(a-2)との使用割合は、(A)成分である単量体混合物100重量%中、多官能性単量体(a-1)/1~2官能性単量体

(a-2)=20~100/0~80(重量%)の範囲であり、好ましくは30~100/70~0(重量%)、より好ましくは50~100/50~0(重量%)である。特に、ハードコート層の耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性、密着性、表面外観のバランスの点からは、(a-1)/(a-2)=30~75/70~25(重量%)の範囲が好ましい。(A)成分の使用割合は、(A)~(C)成分の合計量100重量部中、10~90重量部、好ましくは40~85重量部である。この割合が少ない量含む紫外線硬化性組成物では、ハードコート層の成形品表面との密着性が低下する。

【0022】(B)成分

本発明において使用される(B)成分の強料用樹脂は、(A)成分との相溶性が良好であり、かつ紫外線硬化性組成物の硬化収縮を低減させることにより、ハードコート層と成形品表面との密着性を向上させる成分である。(B)成分は、ビニル系単量体の単独重合体または共重合体であって、ラジカル重合開始剤の存在下に溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法等により得ることができる。(B)成分は、(A)成分との相溶性の点で(メタ)アクリル酸エステル類より選ばれた少なくとも一種の単量体を10重量%以上、好ましくは20重量%以上、より好ましくは30重量%以上の割合で含有することが好ましい。(B)成分の分子量は、通常、5,000~200,000、好ましくは10,000~150,000、より好ましくは20,000~100,000である。

【0023】本発明に使用される(B)成分を得るのに 用いられる(メタ)アクリル酸エステル類の例として は、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メ タ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、n -ブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) ア クリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2ーエ チルヘキシル (メタ) アクリレート、nーノニル (メ タ) アクリレート、イソオクチル(メタ) アクリレー ト、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステア リル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) ア クリレート、ペンジル(メタ)アクリレート、トリシク ロデカニル(メタ)アクリレート、その水素添加物、ジ シクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペン テニル (メタ) アクリレート、2-ジシクロペンテノキ シエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、 エトキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシエトキシエチル (メ タ) アクリレート、エトキシエトキシエチル (メタ) ア クリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレ

ート等のアクリル酸エステル類; 2ーヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2ーヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3ーヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4ーヒドロキシブチル (メタ) アクリレート類; 2ーヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとエチレンオキシドの付加物、2ーヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとプロピレンオキシドの付加物、2ーヒドロキシエチル (メタ) アクリレートと εーカプロラクトンの付加物などの2ーヒドロキシエチル (メタ) アクリレートと有機ラクトン類の付加物等の水酸基含有ビニルモノマー; 等が挙げられる。

【0024】上記した中でも(A)成分との相溶性の点 で、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アク リレート、プロピル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレー トが好ましく、熱可塑性ノルボルネン系樹脂との密着性 の点で、長鎖脂肪族 (メタ) アクリル酸エステル類、脂 環式 (メタ) アクリル酸エステル類が好ましい。 具体的 には、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メ タ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレー ト、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレー ト、その水素添加物、2-エチルヘキシル(メタ)アク リレート、シクヘキシル (メタ) アクリレート、イソボ ルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メ タ) アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリ レート、2-ジシクロペンテノキシエチル (メタ) アク リレート等が特に好ましい。これら単量体は、それぞれ 単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用すること ができる。

【0025】必要に応じて(メタ)アクリル酸エステル類との共重合に使用される他のビニル単量体の例としては、スチレン、αーメチルスチレン、pーターシャリーブチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン誘導体;(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸類;(メタ)アクリロニトリルのような重合性不飽和ニトリル類;(メタ)アクリルアミド、Nーメチロール(メタ)アクリルアミド、ブトキシ(メタ)アクリルアミド、ブイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等不飽和カルボン酸エステル類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類;が挙げられる。

【0026】これら単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。上記した中でも、スチレン、αーメチルスチレン、pーターシャリーブチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体が熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品との密着性の点で好ましい。塗料用樹脂(B)成分の使用割合(固

形分)は、(A)~(C)成分の合計量100重量部中、5~80重量部、好ましくは8~60重量部である。(B)成分をこの使用範囲量より少ない量含む紫外線硬化性組成物では、ハードコート層と成形品表面との間に十分な密着性が得られず、多い量含む紫外線硬化性組成物では、ハードコート層の耐摩耗性、耐熱性、表面外観が低下する。

【0027】(C)成分

本発明において使用される(C)成分の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインモノメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトイン、ベンジル、ベンゾフェノン、pーメトキシベンブフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジチルケタール、2、2ージエトキシアセトフェノン、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、2ーヒドロキシー2ーメチルー1ーフェニルプロパンー1ーオン、2ーエチルアントラキノン等のカルボニル化合物、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物、2、4、6ートリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド等を挙げることができる。

【0028】これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用される。これら(C)成分の中でも、ベンソフェノン、メチルフェニルグリオキシレートがより好ましい。(C)成分の使用割合は、(A)~(C)成分の合計量100重量部中、0.1~15重量部、好ましくは1~13重量部、より好ましくは2~10重量部である。(C)成分をこの使用範囲より少ない量含む紫外線硬化性組成物では、ハードコート層の硬化が不十分となり、多い量含む紫外線硬化性組成物では、ハードコート層と成形品表面との間の密着性が低下す

【0029】任意成分

ハードコート層の接着性、硬度、耐摩耗性を実質的に低下させない限りにおいて、紫外線硬化性組成物に適当な 添加物を加えてもよい。例えば、フッ素系ノニオン界面 活性剤を添加することにより、熱可塑性ノルボルネン系 樹脂成形品との濡れや硬化後の表面 平滑性が改良される。 帯電防止剤を添加すると、ホコリの吸収を抑制できる。 その他、適当な熱可塑性樹脂を添加することができる。 名を 世を 向上させる 型性樹脂としては、熱可塑性 人ルボルネン系 樹脂または それと 構造が類似の 樹脂、例えば、ノルボルネン系 単量体の 開環重合体 や、ジシー ロペンタジエン系、ジェン系、脂肪族系、ウォーターホワイト系などの石油樹脂またはその水素添加物などが挙げられる。

【0030】本発明で用いる紫外線硬化性組成物は、そ

のままで用いることもできるが、塗布作業における操作性の必要等に応じて、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤;シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤;イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール系溶剤、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン系溶剤; nーブチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤;あるいは、エステル系溶剤、セロソルブ系溶剤、クロル系溶剤などの有機溶剤に、通常、20重量%以上、好ましくは30重量%以上の濃度に均一に溶解して用いてもよい。

【0031】ハードコート層の形成

本発明においては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の表面に、必要によりプライマー層を形成し、その上に前記紫外線硬化性組成物を塗布し、紫外線を照射して硬化させて、ハードコート層を形成する。熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品は、該樹脂単体の成形品であってもよく、あるいは、他の材料や成型品との複合体であってもよい。ハードコート層を形成するのは、熱可塑性ノルボルネン系樹脂で形成された表面であり、該表面全体あるいは特に耐摩耗性が要求される表面部分である。

【0032】プライマー及びプライマー層の形成 本発明においては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品 の表面に特定の紫外線硬化性組成物を塗布し、該紫外線 硬化性組成物に紫外線を照射して硬化させ、ハードコー ト層を形成するが、熱可塑性ノルボルネン系樹脂とハー ドコート層の密着性をより強固なものとするために、紫 外線硬化性組成物の塗布に先立ち、プライマーを塗布し てもよい。本発明で用いるプライマーとしては、ハロゲ ン化炭化水素重合体が好ましい。このようなハロゲン化 炭化水素重合体としては、エチレン、プロピレン、ブタ ジエン、イソプレン、スチレンなどの炭化水素系モノマ ーを重合または共重合して得られた炭化水素系ポリマー をハロゲン化したもの、あるいは、ビニルクロリド、ビ ニリデンクロリド、クロロプレンなどのハロゲン含有モ ノマーを重合または共重合したものなどである。なかで も、炭化水素系ポリマーを塩素化したものが好ましく、 特に塩素化ポリプロピレンが好ましい。

【0033】ハロゲン化炭化水素重合体の分子量は、通常、5,000~200,000、好ましくは10,000~150,000、より好ましくは20,000~100,000である。分子量が小さすぎるとプライマー層の強度が低くなり、大きすぎると粘度が高くなりすぎて途布の作業性が悪い。ハロゲン化炭化水素重合体のハロゲン含有量は、通常、15~55重量%、好ましくは20~45重量%、より好ましくは25~35重量%である。ハロゲンの含有量が少なすぎても多すぎても、ハードコート層と成形品表面の密着性が悪くなる。

【0034】プライマーには、後述の光重合性モノマー、光重合性オリゴマーなどを反応性希釈剤として添加

してもよく、特に単官能アクリレートモノマーを2~2 0重量%の割合で添加すると、ハードコート層とプライマー層との間、及びプライマー層と樹脂成形品表面との間の密着性が向上し、成形品からハードコート層が剥離しにくくなるので好ましい。プライマーは、溶剤に溶解してプライマー溶液として用いるのが好ましい。溶剤は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂に対する実質的な貧溶媒であれば、特に限定されない。例えば、トルエンは、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の良溶媒であるが、メチルイソプチルケトンで70重量%以下に希釈すれば、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品に塗布しても浸食が小さくなるので、本発明で用いるプライマーの溶剤として用いることができる。

【0035】nーブチルメタクリレートやイソアミルメタクリレートなどの単官能アクリレートも、熱可塑性ノルボルネン系樹脂に対する貧溶媒であり、かつ、前述のようにプライマーに添加する光重合性モノマーとしての効果を有する反応性希釈剤であるため、好ましいものである。プライマー溶液の固形分濃度は、通常、1~30重量%、好ましくは1.5~20重量%、より好ましくは2~10重量%である。プライマー層は、プライマー溶液を熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の表面に塗布し、プライマー溶液中の揮発性成分を十分に除去することにより形成される。ただし、プライマーの溶剤として、前述のような反応性希釈剤のみを使用する場合には、揮発性成分の除去操作は不要である。

【0036】プライマー溶液のコート面への塗布方法は、特に限定されず、例えば、スプレー、浸漬、スピンコート、ロールコーター等が採用できる。プライマー溶液中の揮発性成分の除去方法も、特に限定されない。プライマー溶液の溶剤を実質的に除去するのに必要な海発温度と時間は、使用する溶剤の種類、プライマー溶液の塗布量、塗布面の成形品の形状によっても異なるが、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の熱変形が起こらないように、約100℃以下で、かつ、十分に除去できるように条件を決定すればよい。具体的には、60~100℃で、3~60分間程度放置しておくのが適当である。高温で揮発性成分を除去した後は、室温で10秒~10分間程度の冷却を行い、ほぼ室温近くまで冷却することが好ましい。

【0037】プライマー溶液の塗布量は、特に限定されないが、厚さ $1\sim10\mu$ m程度、特に $2\sim5\mu$ m程度になるようにすることが好ましい。プライマー溶液の塗布後、揮発性成分の除去が必要な場合は、十分に揮発性成分を除去した後に上記の厚さになるように調整することが好ましい。プライマー溶液の強布量が少ないと、プライマー溶液の効果が小さく、多すぎると揮発性成分の除去が困難であったり、ハードコート層が成形品から剥離しやすくなったりする。

【0038】ハードコート層の形成方法

然可塑性ノルボルネン系樹脂成形品表面に、必要に応じてプライマー層を形成した後、本発明で用いる紫外線硬化性組成物を塗布する。この塗布方法は、特に限定されず、例えば、スプレー、浸漬、スピンコート、ロールコーター等の塗布法が採用できる。該紫外線硬化性組成物を溶剤に溶解して用いた場合には、塗布後、実質的に溶剤が含まれなくなるように、十分に乾燥する。溶剤除去のための乾燥方法は、特に限定されない。

【0039】塗布後の紫外線硬化性組成物からなるハードコート層の厚さは、 $2\sim300\mu$ mであることが好ましい。溶剤を用いた場合は、乾燥後にこの厚さになるようにする。ハードコート層の厚さが薄い場合には、強度が不十分であり、十分な表面硬度や密着性が得られない。ハードコート層の厚さが厚い場合には、該組成物の硬化反応や乾燥に時間がかかり、本発明の成形品の生産性が悪くなり、しかも該組成物の硬化が不十分でハードコート層の硬度が低くなったり、ハードコート層が柔軟性に欠け、割れることがある。

【0040】 塗装後の紫外線硬化性組成物の塗膜は、必要に応じて、硬化させる前に十分に乾燥させる必要がある。溶剤を多量に含んだまま硬化させると、ハードコート層にクラックが発生し易く、また、高硬度のハードコート層が得られない原因にもなる。本発明の紫外線硬化性組成物を硬化させる前に溶剤を実質的に除去するのに必要な乾燥温度と時間は、使用する溶剤の種類、該組成物の塗布量、コート面の形状によっても異なるが、成形品の熱変形が起こらないように、約100℃以下で、かつ、十分に乾燥できるように条件を決定すればよい。具体的には60~80℃で、3~5分間程度の乾燥が適当である。高温で乾燥した後は、室温で30秒~3分間程度の冷却を行い、室温近くまで冷却することが好ましい。溶剤を用いない場合には、乾燥は不要である。

【0041】その後、高圧水銀灯などの紫外線を効率的に発生する光源から紫外線を照射することにより、該組成物層の硬化が短時間で起こり、硬度の高いハードコート層が形成される。紫外線の照射量は、光重合性モノマーや光重合開始剤の反応性によっても異なるが、通常、80W/cmの高圧水銀灯の場合、5~15秒間程度の短時間の照射時間で硬化させることができる。この場合の波長340nm~380nmの積算光量は、750~1500mJ/cm²に相当する。

【0042】本発明の紫外線硬化性組成物により形成されたハードコート層は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品との密着性に優れ、外観が良好で、表面硬度も高い。熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の鉛筆硬度は、通常、1H程度であるが、本発明のハードコート層を有する成形品の場合には、2~3H程度に向上する。本発明のハードコート層を有する成形品は、後記の碁盤目試験による剥離試験では、剥離が認められず、高温高温条件下での耐久試験後の碁盤目試験による剥離試験でも9

5~100%が残存するという高い密着性を示す。さらに、本発明のハードコート層を有する成形品は、後記する耐摩耗性試験後の増加へイズ値は、0~0.5の範囲であり、ほとんど傷がつくことがない。

[0043]

【実施例】以下に、参考例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、部及び%は、特に断りのない限り、重量基準である。

【0044】<物性の測定法>各種物性の測定法は、以下のとおりである。

(1) ハードコート層表面の外観評価法

紫外線硬化性組成物を塗布し、硬化した後のハードコート層表面の外観を目視で観察し、次の基準で評価した。

良 好:平滑で、透明である。

不十分:凸凹があり、平滑でない。

不 良: 平滑ではなく、白化やクモリが観察される。

(2) 鉛筆硬度の測定法

JIS K-5400に従って、1 k g 荷重で測定した。

(3) 耐摩耗性の測定法

o o o のスチールウールを直径25 mmの円筒先端に装着し、水平に置かれたハードコート面に接触させ、1 k g の荷重で50回往復摩耗した後、拡散透過率(ヘイズ値)を測定し、次の基準で耐摩耗性の判定を行った。増加ヘイズ値=0~0.5未満:ほとんど傷はついていない。

増加ヘイズ値=0.5~3.0未満:少し傷がつく。 増加ヘイズ値=3.0以上:ひどく傷がつく。

(4) 碁盤目剥離試験

成型品表面に形成されたコート層の上から、カッターにより1mm間隔でタテ、ヨコ各11本の切れ目を入れて、1mm四方の碁盤目を100個作り、その上にセロハン粘着テープ(積水化学社製)を貼り、該粘着テープを90°方向に剥す。試験結果は、100個の碁盤目中の剥離しないで残存した目の数を%で表して示す。また、80℃、90%RH(相対湿度)、500時間の高温高湿条件下での耐久試験後の碁盤目剥離試験も行った。

【0045】 [参考例1] 熱可塑性ノルボルネン系樹脂 (日本ゼオン株式会社製、ゼオネックス280;開環重 合体の水素添加物、水素添加率98%以上)のペレット を、下記の条件で射出成形して、厚さ3mm、縦55m m×横55mmの基板を作成した。この基板の鉛筆硬度 を測定したところ、Hであった。

成形機:型締め圧65トン

樹脂温:325℃

金型温度:110℃(固定側)、100℃(可動側)

【0046】 [実施例1]

塗料用樹脂 (B-1)

冷却器、温度計、滴下ロート、及び撹拌機を備えた四つ

ロフラスコに、トルエン50部を仕込み、フラスコの内温を80℃に昇温した。次いで、メチルメタクリレート50部、アゾビスイソブチロニトリル0.8部の混合溶液を3時間にわたって滴下した。1時間後と2時間後に、アゾビスイソブチロニトリル0.3部をそれぞれ添加し、さらに4時間撹拌して冷却し、加熱残分50%の塗料用樹脂(B-1)トルエン溶液を得た。この塗料用樹脂(B-1)を構成する(メタ)アクリル酸エステル類の割合は、100%である。

【0047】紫外線硬化性組成物(1)

このようして得た塗料用樹脂(B-1)トルエン溶液20部(固形分10部)に、n-ブチルアクリレート8部、イソアミルアクリレート22部、トリメチロールプロパントリアクリレート25部、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート30部、ベンゾフェノン5部、トルエン100部、イソブチルアルコール100部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物(1)溶液を調製した。

【0048】この紫外線硬化性組成物(1)溶液中の各 成分の組成比は、(A):(B):(C)=85:1 0:5 (重量比) である。また、(A) 成分中、(a-1): (a-2) = 65:35 (重量比) である。この 紫外線硬化性組成物(1)溶液を、参考例1で作成した 基板にスプレー塗布し、60℃で5分間乾燥して、トル エンとイソプチルアルコールを除去した。乾燥後の紫外 線硬化性組成物の膜厚は、10μmであった。この基板 に、80mWの高圧水銀灯ランプによる紫外線照射(基 板表面上のピーク照射強度: 150mW/cm²、積算 光量1500mJ/cm²、照射時間10秒間)を行 い、紫外線硬化性組成物を硬化させ、ハードコート層を 形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であ り、その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試 験の結果は、増加ヘイズ値0.3で、ほとんど傷つかな いレベルであった。碁盤目剥離試験の結果は、100% であり、高温高湿耐久試験後でも95%であった。

【0049】 [実施例2]

紫外線硬化性組成物(2)

【0050】この紫外線硬化性組成物(2)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=45:50:5(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=100:0(重量比)である。この

紫外線硬化性組成物 (2) 溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加へイズ値0.4で、ほとんど傷つかないレベルであった。碁盤目剝離試験の結果は、100%であり、髙温髙湿耐久試験後でも98%であった。

【0051】 [実施例3]

塗料用樹脂 (B-2)

冷却器、温度計、滴下ロート、及び撹拌機を備えた四つロフラスコに、トルエン50部を仕込み、フラスコの内温を80℃に昇温した。次いで、メチルメタクリレート15部、スチレン15部、イソボルニルメタクリレート20部、アゾビスイソブチロニトリル1部の混合溶液を3時間にわたって滴下した。1時間後と2時間後に、アゾビスイソブチロニトリル0.3部をそれぞれ添加し、さらに4時間撹拌して冷却し、加熱残分50%の塗料用樹脂(B-2)トルエン溶液を得た。この塗料用樹脂(B-2)を構成する(メタ)アクリル酸エステル類の割合は、70%である。

【0052】紫外線硬化性組成物(3)

このようして得た塗料用樹脂(B-2)トルエン溶液20部(固形分10部)に、n-ブチルアクリレート8部、イソアミルアクリレート22部、トリメチロールプロパントリアクリレート25部、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート30部、ベンゾフェノン5部、トルエン100部、イソブチルアルコール100部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物(3)溶液を調製した

【0053】この紫外線硬化性組成物(3)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=85:10:5(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=65:35(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(3)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.3で、ほとんど傷つかないレベルであった。碁盤目剥雕試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも98%であった。

【0054】[実施例4]

紫外線硬化性組成物(4)

塗料用樹脂 (B-2) トルエン溶液100部 (固形分50部) に、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート45部、ベンソフェノン5部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤 (住友スリーエム社製、フロラードFC-171) を500ppmになるように添加して、紫外線硬化

性組成物(4)溶液を調製した。

【0055】この紫外線硬化性組成物(4)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=45:50:5(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=100:0(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(4)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.4で、ほとんど傷つかないレベルであった。碁盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも98%であった。

【0056】[実施例5]

紫外線硬化性組成物 (5)

密料用樹脂(B-2)トルエン溶液100部(固形分50部)に、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート48部、メチルフェニルグリオキシレート2部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物(5)溶液を調製した。

【0057】この紫外線硬化性組成物(5)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=48:50:2(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=100:0(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(5)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.4で、ほとんど傷つかないレベルであった。碁盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも98%であった。

【0058】[実施例6]

紫外線硬化性組成物(6)

塗料用樹脂(B-2)トルエン溶液48部(固形分24部)に、nープチルアクリレート3部、イソアミルアクリレート18部、ネオペンチルグリコールジアクリレート10部、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート42部、メチルフェニルグリオキシレート3部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物(6)溶液を調製した。

【0059】この紫外線硬化性組成物(6)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=73:24:3(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=58:42(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(6)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で3H

であった。耐摩耗性試験の結果は、増加へイズ値 0.4 で、ほとんど傷つかないレベルであった。碁盤目剝離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも98%であった。

【0060】 [実施例7]

紫外線硬化性組成物 (7)

塗料用樹脂 (B-2) トルエン溶液 70部 (固形分35部)に、ラウリルアクリレート15部、トリシクロデカニルアクリレート水素添加物 (日立化成製、FA-513A) 10部、トリシクロデカニルジアクリレート水素添加物 (共栄社油脂製、ライトアクリレートDCP-A) 10部、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート20部、ベンゾフェノン10部、トルエン75部、イソプチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤 (住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物 (7)溶液を調製した。

【0061】この紫外線硬化性組成物(7)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=55:35:10(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=36:64(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(7)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で2円であった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.4で、ほとんど傷つかないレベルであった。碁盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも100%であった。

【0062】 [実施例8]

塗料用樹脂 (B-3)

冷却器、温度計、滴下ロート、及び撹拌機を備えた四つロフラスコに、トルエンン50部を仕込み、フラスコの内温を80℃に昇温した。次いで、メチルメタクリレート10部、スチレン40部、アゾビスイソブチロニトリル1部の混合溶液を3時間にわたって滴下した。1時間後と2時間後に、アゾビスイソブチロニトリル0.3部をそれぞれ添加し、さらに4時間撹拌して冷却し、加熱残分50%の強料用樹脂(B-3)トルエン溶液を得た。この塗料用樹脂(B-3)を構成する(メタ)アクリル酸エステル類の割合は、20%である。

【0063】紫外線硬化性組成物(8)

このようして得た強料用樹脂(B-3)トルエン溶液 2 0部(固形分10部)に、n-ブチルアクリレート8 部、イソアミルアクリレート22部、トリメチロールプロパントリアクリレート25部、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート30部、ベンゾフェノン5部、トルエン100部、イソブチルアルコール100部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加し、紫外線硬化性組成物(8)溶液を調製し

た。

【0064】この紫外線硬化性組成物(8)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=85:10:5 (重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=65:35(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(8)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.3で、ほとんど傷つかないレベルであった。碁盤目剝離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも98%であった。

【0065】[実施例9]

プライマー

塩素化ポリプロピレン(ハードレンMJL-13、東洋化成製、分子量45,000、塩素含量27.3%)3 部を、トルエン35部とメチルイソブチルケトン65部に溶解して、プライマー溶液とした。このプライマー溶液をスプレー強装で、参考例1で作成した基板に強布し、室温で1分間放置して乾燥した。乾燥後のプライマー層の厚さは2μmであった。

【0066】この基板に、実施例2と同じ紫外線硬化性組成物(2)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.3で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後においても100%であった。

【0067】[比較例1]

紫外線硬化性 (9)

磁料用樹脂 (B-1) トルエン溶液8部 (固形分4部) に、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート91 部、ベンゾフェノン5部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤 (住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫手手外線硬化性組成物 (9) 溶液を調製した。

【0068】この紫外線硬化性組成物(9)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=91:4:5(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=100:0(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(9)溶液を用いる以外は、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、平滑ではなく、不十分なレベルであった。その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.1で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、30%であり、高温高湿耐久試験後では12%であった。

【0069】[比較例2]

紫外線硬化性組成物(10)

強料用樹脂(B-1)トルエン溶液170部(固形分85部)に、ジペンタエスリトールへキサアクリレート10部、ベンゾフェノン5部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物(10)溶液を調製した。

【0070】この紫外線硬化性組成物(10)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=10:85:5(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=100:0(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(10)溶液を用いる以外は、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、平滑ではなく、不十分なレベルであった。その硬度は、鉛筆硬度でHであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値5.8で、ひどく傷がつくレベルであった。碁盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも95%であった。

【0071】 [比較例3]

紫外線硬化性組成物(11)

塗料用樹脂 (B-2) トルエン溶液 48部 (固形分24 部) に、n-ブチルアクリレート5部、イソアミルアクリレート34部、ネオペンチルグリコールジアクリレート23部、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート11部、メチルフェニルグリオキシレート3部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物(11)溶液を調製した。

【0072】この紫外線硬化性組成物(11)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=73:24:3(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=15:85(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(11)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度でHであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値3.4で、ひどく傷がつくレベルであった。碁盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも98%であった。

【0073】[比較例4]

塗料用樹脂(B-4)

冷却器、温度計、滴下ロート、及び撹拌機を備えた四つロフラスコに、トルエン50部を仕込み、フラスコの内温を80℃に昇温した。次いで、スチレン50部、アゾビスイソブチロニトリル1部の混合溶液を3時間にわたって滴下した。1時間後と2時間後に、アゾビスイソブチロニトリル0.3部をそれぞれ添加し、さらに4時間撹拌して冷却し、加熱残分50%の塗料用樹脂(Bー

4) トルエン溶液を得た。この塗料用樹脂(B-4) を 構成する (メタ) アクリル酸エステル類の割合は、0% である。

【0074】紫外線硬化性組成物(12)

このようして得た塗料用樹脂(B-4)トルエン溶液2 0部(固形分10部)に、n-ブチルアクリレート8 部、イソアミルアクリレート22部、トリメチロールブロパントリアクリレート25部、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート30部、ベンゾフェノン5部、トルエン100部、イソブチルアルコール100部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物(12)溶液を調製した。

【0075】この紫外線硬化性組成物(11)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B-4):(C)=85:10:5(重量比)である。ただし、(B-4)は、本発明の(B)成分ではない。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=65:35(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(12)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、白化が見られ、不良のレベルであった。その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.3で、ほとんど傷つかないレベルであった。碁盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも98%であった。

【0076】 [比較例5]

紫外線硬化性組成物 (13)

塗料用樹脂 (B-1) トルエン溶液100部 (固形分50部) に、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート49.95部、ベンゾフェノン0.05部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤 (住友スリーエム社製、フロラードFC-171) を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物 (13) 溶液を調製した。

【0077】この紫外線硬化性組成物(13)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=49.95:50:0.05(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=100:0(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(13)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、未硬化部による白化が見られ、不良のレベルであった。その硬度は、鉛筆硬度で下であった。耐摩耗性試験の結果は、増加へイズ値8.1で、ひどく傷がつくレベルであった。碁盤目剥離試験の結果は、20%であり、高温高湿耐久試験後では8%であった。

【0078】[比較例6]

紫外線硬化性組成物 (14)

強料用樹脂 (B-1) トルエン溶液100部 (固形分50部)に、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート34部、ベングフェノン16部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤 (住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物 (14)溶液を調製した。この紫外線硬化性組成物 (14)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=34:50:16 (重量比)である。

(B): (C) = 34:50:16 (単重比) である。 また、(A) 成分中、(a-1): (a-2) = 10 0:0 (重量比) である。

【0079】この紫外線硬化性組成物(14)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.4で、ほとんど傷つかないレベルであった。碁盤目剥離試験の結果は、40%であり、高温高湿耐久試験後では8%であった。上記各実施例及び比較例で作成した塗料用樹脂(B-1)~(B-4)の組成及び加熱残分を表1に一括して示す。

[0080]

【表1】

			塗料 月	目樹脂	
		B-1	B – 2	B-3	B – 4
組成	メチルメタタリレート	100	15	10	_
	スチレン	_	15	40	100
(部	イソポニルメタクリレート	-	20	-	_
į	谢脂加熱残分(%)	50	50	50	50
	(メタ) アタリル酸エステル類 (%)	100	70	20	0

上記各実施例及び比較例における各成分の組成と使用割合、及び物性の測定結果を表2に一括して示す。なお、 碁盤目試験については、高温高湿耐久試験後の結果を示

す。

[0081]

【表2】

						₩.	摇	Æ					퐈		数	\$	
			1	2	3	4	5	9	7	8	8(*1)	1	2	3	4	5	9
٥	田本田	撤	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-3	B-1	B-1	B-1	B-2	B-4	B-1	B-1
q	医针形物质	固形分(節)	10	ß	10	20	50	24	35	10	50	4	88	24	10	છ	B
8-1	19110-Mary 1911-1	+	26	1	22	ı	1	ı	1	52	-	-	-	1	25	1	1
鍋	347919191-44497916-1	1-1	30	45	30	45	48	42	20	30	45	16	10	11	8	49.95	\$
	1-1967946-0		8	ı	8	1	1	3	1	8	_	ŀ	ı	2	8	ı	ι
	477387991-F		ន	1	ន	1	1	18	ı	23	1	1	1	뚕	23	1	i
a-2	3998T991~1		ı	ı	ı	1	l	ı	15	ı	ı	1	ı	ı	1	ı	1
£	hgybuffachfyl-h水紫梅加勒	林杨加勒	ı	1	1	ı	ı	ı	01	ı	1	ı	1	ı	ı	ı	1
	Hydrials7711v-1水素密加物	《素液加物	ı	ı	ı	ı	ı	1,	01	ı	1	ı	1	ı	ı	1	ı
	\$\$455893-107796-1		1	ı	ı	ı	1	10	ł	1	1	1	1	23	1	_	1
၁	מוזנות.		2	ß	9	2	,	-	10	2	5	9	9	-	5	90.0	16
(銀)	メチカフェニカグリオキジレート		ı	ı	1	1	2	3	1	1	1	ı	1	3	1	ı	1
医独	1.00		100	75	8	75	75	75	75	100	75	7.5	92	75	100	32	75
(8	47798783-8		100	75	100	75	75	75	75	100	75	75	75	75	100	75	75
	75素系/:47界面括性剤	斯 (ppm)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	500	200	200
	外観		良好	與	良好	斑	與	與	鄉	良奸	即用	不良	不良	與杆	不良	不良	超
\$3	鉛筆硬度		3H	ЭН	3H	3H	3Н	3Н	2H	3H	SH	3H	Ħ	Ħ	3H	Œ,	3H
柑	耐摩耗試験:増加ヘイズ値	イズ値	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.1	6.8	3.4	0.3	8.1	0.4
	碁盤目剝氂試験:耐久試験後	久試験後 (%)	ß	86	86	98	88	88	001	88	81	12	ß	88	88	∞	æ

(*1) プライマー層あり。

[0082]

【発明の効果】本発明により、熱可塑性ノルポルネン系 樹脂との密着性、硬化後の硬度、耐摩耗性に優れたハー

ドコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形 品、及びその製造方法が提供される。本発明の成形品 は、光学材料用途をはじめとする広範な分野で有用であ る。

フロントページの続き

(51) Int.C1.6

識別記号 广内整理番号

FΙ

技術表示箇所

G 0 2 B 1/10 G 0 3 C 1/76

(72) 発明者 柄沢 満喜男

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 保坂 享

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社内 (72)発明者 小西 裕一郎

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社内

(72)発明者 小原 禎二

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2番1号 日本ゼオン株式会社内